

周波数 [kHz]	振動 振幅 [μm]	温度 [°C]	荷重 [N]	時間 [sec]	アルミ ホイール	接着 強さ [N]	単位面積 あたりの 接着強さ [N/mm]	こて先 形状	単位面積あ たりの接着 強さ [N/mm]			実験 No.	ID
									0.00	0.20	0.40		
12	2	110	4.8	120	○	0.36	0.17	8×0.5mm				200609_3_	40
12	2	110	5.8		○	0.57	0.25	8×0.5mm				200610_1_	8
12	2	110	5.3		○	0.27	0.22	8×0.5mm				200610_1_	16
12	2	110	5.9		○	0.55	0.24	8×0.5mm				200610_1_	25
12	2	110	5.7		○	0.50	0.21	8×0.5mm				200610_1_	33
12	2	110	5		○	0.28	0.12	8×0.5mm				200610_3_	5
12	2	110	5		○	0.25	0.11	8×0.5mm				200610_3_	8
12	2	110	5		○	0.11	0.05	8×0.5mm				200610_3_	10
12	2	110	5		○	0.23	0.11	8×0.5mm				200610_3_	12
12	2	110	5		○	0.19	0.07	8×0.5mm				200610_3_	13
12	2	110	5		○	0.15	0.06	8×0.5mm				200610_3_	14
12	2	110	5		○	0.28	0.13	8×0.5mm				200610_3_	15
-	-	110	5.2		○	0.56	0.23	8×0.5mm				200609_3_	16
-	-	110	5.4		○		0.00	8×0.5mm				200609_3_	28
-	-	110	4.8		○	0.54	0.22	8×0.5mm				200609_3_	39
-	-	110	5.7	○	0.61	0.31	8×0.5mm				200610_1_	7	
-	-	110	6.1	○	0.32	0.19	8×0.5mm				200610_1_	15	
-	-	110	5.5	○	0.33	0.17	8×0.5mm				200610_1_	24	
-	-	110	5.8	○	0.81	0.37	8×0.5mm				200610_1_	32	
12	2	110	5	240	○	0.35	0.14	8×0.5mm				200610_2_	34
12	2	110	5	10	○	0.00	0.00	8×0.5mm				200610_2_	27
12	2	110	5	10	○	0.15	0.06	8×0.5mm				200610_2_	28
12	2	110	10	120	○	0.29	0.12	8×0.5mm				200610_3_	4
12	2	110	10	120	○	0.12	0.08	8×0.5mm				200610_3_	7
12	2	110	10	120	○	0.13	0.06	8×0.5mm				200610_3_	9
12	2	110	13	120	○	0.37	0.17	8×0.5mm				200610_3_	1
12	2	110	13	120	○	0.08	0.03	8×0.5mm				200610_3_	2
12	2	110	13	120	○	0.09	0.04	8×0.5mm				200610_3_	3
12	2	110	13	120	○	0.08	0.04	8×0.5mm				200610_3_	6
12	2	110	13	120	○	0.12	0.05	8×0.5mm				200610_3_	11

周波数 [kHz]	振動 振幅 [μm]	110	荷重 [N]	時間 [sec]	アルミ ホイル	接着 強さ [N]	単位面積 あたりの 接着強さ [N/mm]	こて先 形状	単位面積あ たりの接着 強さ [N/mm]			実験 No.	ID
									0.00	0.20	0.40		
-	-	110	4	30	○	0.10	0.02	4×1mm				200702_1_	1
-	-	110	4	60	○	0.08	0.02	4×1mm				200702_1_	3
-	-	110	4	90	○	0.28	0.07	4×1mm				200702_1_	5
-	-	110	4	120	○	0.32	0.08	4×1mm				200702_1_	7
12	2	110	4	30	○	0.06	0.01	4×1mm				200702_1_	2
12	2	110	4	60	○	0.14	0.04	4×1mm				200702_1_	4
12	2	110	4	90	○	0.16	0.04	4×1mm				200702_1_	6
12	2	110	4	120	○	0.31	0.08	4×1mm				200702_1_	8
12	2	110	5	60	○	0.22	0.06	4×1mm				200702_1_	9
-	-	110	4	30	○	0.15	0.04	4×1mm				200702_2	1
-	-	110	7	30	○	0.14	0.04	4×1mm				200702_2	9
-	-	110	7	60	○	0.24	0.06	4×1mm				200702_2	3
-	-	110	7	60	○	0.15	0.04	4×1mm				200702_2	11
-	-	110	7	90	○	0.28	0.07	4×1mm				200702_2	5
-	-	110	7	90	○	0.44	0.11	4×1mm				200702_2	13
-	-	110	7	120	○	0.48	0.12	4×1mm				200702_2	7
-	-	110	7	120	○	0.36	0.09	4×1mm				200702_2	15
12	2	110	7	30	○	0.10	0.03	4×1mm				200702_2	2
12	2	110	7	30	○	0.15	0.04	4×1mm				200702_2	10
12	2	110	7	60	○	0.33	0.08	4×1mm				200702_2	4
12	2	110	7	60	○	0.21	0.05	4×1mm				200702_2	12
12	2	110	7	90	○	0.17	0.04	4×1mm				200702_2	6
12	2	110	7	90	○	0.36	0.09	4×1mm				200702_2	14
12	2	110	7	120	○	0.30	0.07	4×1mm				200702_2	8
12	2	110	7	120	○	0.38	0.10	4×1mm				200702_2	16
12	2	200	7	2	○	0.00	0.00	4×1mm				200702_2	18
12	2	200	7	5	○	0.18	0.04	4×1mm				200702_2	17
12	2	200	7	10	○	0.47	0.12	4×1mm				200702_2	19
-	-	70	5	60	○	0.06	0.01	4×1mm				200702_3_	46
-	-	70	5	180	○	0.32	0.08	4×1mm				200702_3_	48
-	-	70	5	180	○	0.29	0.07	4×1mm				200702_3_	50
12	2	70	5	60	○	0.00	0.00	4×1mm				200702_3_	47
12	2	70	5	180	○	0.20	0.05	4×1mm				200702_3_	49
12	2	70	5	180	○	0.27	0.07	4×1mm				200702_3_	51
-	-	80	5	60	○	0.07	0.02	4×1mm				200702_3_	3
-	-	80	5	60	○	0.00	0.00	4×1mm				200702_3_	4
-	-	80	5	60	○	0.01	0.00	4×1mm				200702_3_	36
-	-	80	5	60	○	0.11	0.03	4×1mm				200702_3_	40
-	-	80	5	60	○	0.16	0.04	4×1mm				200702_3_	44
-	-	80	5	120	○	0.07	0.02	4×1mm				200702_3_	1
-	-	80	5	120	○	0.09	0.02	4×1mm				200702_3_	5
-	-	80	5	120	○	0.14	0.03	4×1mm				200702_3_	9
-	-	80	5	120	○	0.20	0.05	4×1mm				200702_3_	34
-	-	80	5	120	○	0.16	0.04	4×1mm				200702_3_	38

周波数 [kHz]	振動 振幅 [μm]	110	荷重 [N]	時間 [sec]	アルミ ホイル	接着 強さ [N]	単位面積 あたりの 接着強さ [N/mm]	こて先 形状	単位面積あ たりの接着 強さ [N/mm]			実験 No.	ID
									0.00	0.20	0.40		
-	-	80	5	120	○	0.26	0.06	4×1mm				200702_3_	42
12	2	80	5	60	○	0.00	0.00	4×1mm				200702_3_	7
12	2	80	5	60	○	0.06	0.01	4×1mm				200702_3_	8
12	2	80	5	60	○	0.14	0.04	4×1mm				200702_3_	37
12	2	80	5	60	○	0.13	0.03	4×1mm				200702_3_	41
12	2	80	5	60	○	0.16	0.04	4×1mm				200702_3_	45
12	2	80	5	120	○	0.10	0.02	4×1mm				200702_3_	2
12	2	80	5	120	○	0.12	0.03	4×1mm				200702_3_	6
12	2	80	5	120	○	0.23	0.06	4×1mm				200702_3_	35
12	2	80	5	120	○	0.25	0.06	4×1mm				200702_3_	39
12	2	80	5	120	○	0.19	0.05	4×1mm				200702_3_	43
-	-	110	5	30	○	0.17	0.04	4×1mm				200702_3_	22
-	-	110	5	60	○	0.23	0.06	4×1mm				200702_3_	24
-	-	110	5	90	○	0.25	0.06	4×1mm				200702_3_	26
-	-	110	5	120	○	0.29	0.07	4×1mm				200702_3_	28
12	2	110	5	30	○	0.20	0.05	4×1mm				200702_3_	23
12	2	110	5	60	○	0.27	0.07	4×1mm				200702_3_	25
12	2	110	5	90	○	0.36	0.09	4×1mm				200702_3_	27
12	2	110	5	120	○	0.40	0.10	4×1mm				200702_3_	29
-	-	200	5	4	○	0.00	0.00	4×1mm				200702_3_	10
-	-	200	5	5	○	0.19	0.05	4×1mm				200702_3_	13
-	-	200	5	8	○	0.00	0.00	4×1mm				200702_3_	11
-	-	200	5	8	○	0.00	0.00	4×1mm				200702_3_	30
-	-	200	5	8	○	0.36	0.09	4×1mm				200702_3_	32
-	-	200	5	10	○	0.21	0.05	4×1mm				200702_3_	15
-	-	200	5	10	○	0.26	0.07	4×1mm				200702_3_	17
-	-	200	5	10	○	0.21	0.05	4×1mm				200702_3_	19
12	2	200	5	5	○	0.13	0.03	4×1mm				200702_3_	14
12	2	200	5	8	○	0.00	0.00	4×1mm				200702_3_	12
12	2	200	5	8	○	0.15	0.04	4×1mm				200702_3_	31
12	2	200	5	8	○	0.31	0.08	4×1mm				200702_3_	33
12	2	200	5	10	○	0.24	0.06	4×1mm				200702_3_	16
12	2	200	5	10	○	0.30	0.07	4×1mm				200702_3_	18
12	2	200	5	10	○	0.30	0.07	4×1mm				200702_3_	20
12	2	200	5	10	○	0.35	0.09	4×1mm				200702_3_	21
12	2	70	5	120	○	0.12	0.03	4×1mm				200703_1_	7
12	2	70	5	120	○	0.13	0.03	4×1mm				200703_1_	8
12	2	70	5	120	○	0.15	0.04	4×1mm				200703_1_	9
-	-	80	5	120	○	0.34	0.08	4×1mm				200703_1_	1
-	-	80	5	120	○	0.16	0.04	4×1mm				200703_1_	3
-	-	80	5	120	○	0.13	0.03	4×1mm				200703_1_	5
12	2	80	5	120	○	0.22	0.05	4×1mm				200703_1_	2
12	2	80	5	120	○	0.09	0.02	4×1mm				200703_1_	4
12	2	80	5	120	○	0.19	0.05	4×1mm				200703_1_	6

周波数 [kHz]	振動 振幅 [μm]	110	荷重 [N]	時間 [sec]	アルミ ホイル	接着 強さ [N]	単位面積 あたりの 接着強さ [N/mm]	こて先 形状	単位面積あ たりの接着 強さ [N/mm]			実験 No.	ID
									0.00	0.20	0.40		
12	2	110	5	120	○	0.44	0.11	4×1mm				200703_1_	10
12	2	110	5	120	○	0.28	0.07	4×1mm				200703_1_	11
12	2	110	5	120	○	0.29	0.07	4×1mm				200703_1_	12
12	2	200	5	10	○	0.24	0.06	4×1mm				200703_1_	14
12	2	200	5	10	○	0.41	0.10	4×1mm				200703_1_	15
12	2	200	5	10	○	0.28	0.07	4×1mm				200703_1_	16
12	2	200	5	100	○	0.56	0.14	4×1mm				200703_1_	13

### 3. コーティング技術によるステント表面の高機能化に関する研究

**研究要旨** 本研究では、ステントの更なる高機能化を目指し、ステント表面に生体適合性及び抗血栓性に優れたハイドロキシアパタイト(HA)及びダイヤモンドライクカーボン(DLC)をコーティングすることを目的として、各薄膜のコーティング条件の最適化及びその付着強度について測定、検討を行った。その結果、ステント材表面へのHA、DLCコーティングは可能であり、良好な基板との付着強度を示した。また、DLCコーティングにおいては、基板前処理により付着強度を大きく改善されることが明らかとなった。

#### A. 研究目的

ハイドロキシアパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ;HA)は、骨組織に直接、接合される材料として古くから着目され、近年では硬組織以外の軟組織への親和性、更に優れた抗血栓性についても報告が為されており、人工臓器の表面改質の材料として注目されている。しかし、HAはセラミックスであり、人工臓器のような複雑な形状の表面にコーティングを行うことは困難である。一方、スパッタリング法は、コーティング材料を選ばずコーティングが可能な真空蒸着法として、既に産業界で広く用いられている。

また、ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like carbon : DLC)膜は、生体適合性、化学的安定性、低摩擦係数という優れた特性から、切削工具やハードディスクなど幅広く産業分野で応用されている。近年は、その優れた抗血栓性から、医療材料としても注目されている。

そこで、本研究では、ステントの更なる高機能化を目指し、ステント表面に生体適合性及び抗血栓性に優れたHA及びDLCをコーティングすることを目的として、各薄膜のコーティング条件の最適化及びその付着強度について測定、検討を行った。

#### B. 研究方法

本研究では、HA及びDLCのコーティングにはスパッタリング装置(SPF-210HD : アネルバ株式会社)を用いた。スパッタリング法は薄膜作製法の一つで、高エネルギー原子(通常イオン)を固体ターゲット表面に衝突させることにより、ターゲット物質のコーティングが可能となる。本方法の特徴として、複雑な形状へのコーティングが可能な点や、導体、絶縁物、合金・複合材料と、コーティング物質を選ばないのも本方法の特徴である。

#### B. 研究方法

##### B. 1 ハイドロキシアパタイトのコーティング

##### B. 1. 1 コーティング条件の最適化

スパッタリング用ターゲットには、HA粉末を用い、様々な条件(放電電力、放電圧力)でコーティングを行い、その蒸着速度を測定した。各条件は表1に示す。基板にはガラス基板を使用し、コーティング後、表面粗さ形状測定機にて膜厚を測定し、蒸着速度を算出した。

表1 コーティング条件

放電電力	50、75、100 [W]
Ar ガス圧力	0.3、0.5、1、5 [Pa]
蒸着時間	12 [hours]

##### B. 1. 2 熱処理

一般にスパッタリングにより作製したセラミックス薄膜は結晶性が低いことが報告されており、その溶解性の高さから、体内では早期に溶出することが考えられる。

そのため、本研究ではHAコーティングを結晶化させ、溶解性を提言させることを試みた。その処理には熱処理を選んだが、2通りの方法で処理を行った。一つは、空気中での加熱処理、もう一つは水中での水熱処理とした。

基板には、チタン及びステンレス板(SUS316)(10mm×10mm)を用い、熱処理に用いるHA薄膜のコーティング条件は放電電力100W、放電圧力0.5Paとし、膜厚は1.0 $\mu\text{m}$ とした。

各基板にコーティングされた薄膜は、空気中での加熱処理(800°C1時間)または、水熱処理により処理される。水熱処理は図1に示すような容器において作製し、水温110°C、圧力0.15MPa、時間0~24hで行った。

加熱及び水熱処理後、X線回折装置(XRD)による結晶性の測定及び操作型電子顕微鏡(SEM)により表面観察を行った。

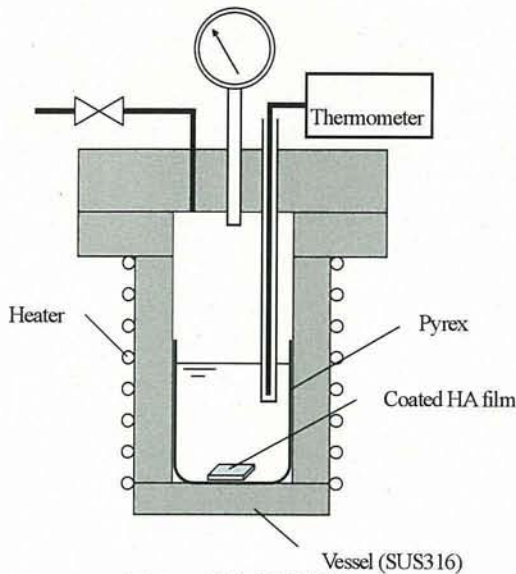


図1 水熱処理容器

### B. 1. 3 付着強度測定試験

#### B. 1. 3. 1 引っ張り試験

膜と基板との付着強度を測定するため引張試験を行った。引張試験装置は、株式会社オリエンテック製のテンシロン万能試験機RTM-1Tを用いた。引張試験部を、図2に示す。試料にアルミ円柱(直径:D=6mm)を接着剤(住友スリーエム製 SW2214)で接着させ、ジグで試料を固定する。そして、アルミ円柱を速度1[mm/min]で引張り、試料から取れたときの力[N]を測定した。測定された荷重値を剥離した面積で除したものを付着強度[MPa]とした。

測定基板には、表2に定義する試料を用いた。また、HA薄膜の膜厚をいずれも1.0 $\mu$ mとした。

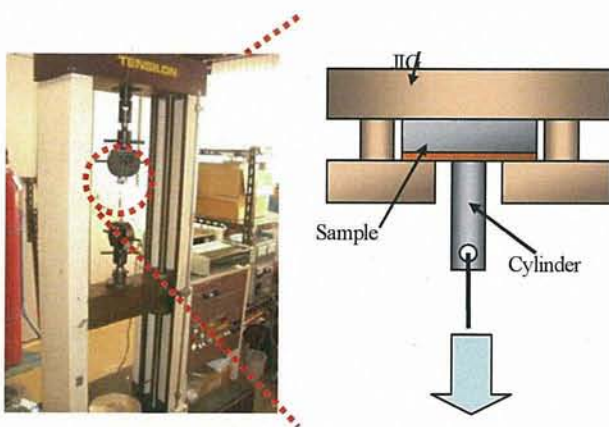


図2 引っ張り試験部

表2 測定試料

基板	処理方法
チタン	未処理
	基板 800°C加熱
	HA 薄膜
	HA 薄膜+800°C加熱 1h
	HA 薄膜+水熱 24h
ステンレス	未処理
	基板 800°C加熱
	HA 薄膜
	HA 薄膜+800°C加熱 1h
	HA 薄膜+水熱 24h

### B. 1. 2 アルブミン吸着試験

本研究では、HA薄膜の更に抗血栓性を改善するため、血小板吸着阻害能を持つアルブミンに着目し、HA薄膜のアルブミン吸着能について検討した。

試料にはHA薄膜(ステンレス)及びHA薄膜(ステンレス)水熱24hを用いた。試料サイズは、10×5[mm]である。HAの膜厚は、1[ $\mu$ m]とする。

アルブミン吸着特性は、卵由来アルブミン(和光純薬工業株式会社製)を濃度1[mg/ml]とし、これに、各試料を37°Cで浸漬した。1時間静置後、静置溶液0.5[ml]用いて分光光度計(HITACHI製 U-3010 分光光度計)で吸光度を測定した。そして、HA薄膜の重量あたりのアルブミン吸着量を求めた。

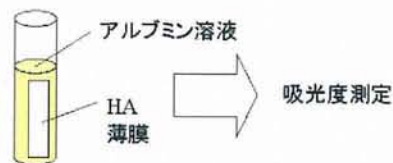


図3 アルブミン吸着試験手順

### B. 2 ダイヤモンドライクカーボンのコーティング

#### B. 2. 1 コーティング条件の最適化

スパッタリング用ターゲットには、炭素粉末を用い、様々な条件(放電電力、放電圧力)でコーティングを行った。各条件は表3に示す。基板にはSi基板を用い、蒸着速度に関しては、B. 1. 1と同様な方法を用いた。また、DLC構造を分析するため、コーティングした試料を、レーザラマン分光光度計(NRS-2100、日本分光株式会社)で測定し、DLC成膜条件を割り出した。測定条件は、レーザ光波長: 514. 54[nm]、波数分解能: 0.82[ $\text{cm}^{-1}$ ]、露光時間: 60[sec]とした。

表3 コーティング条件

	成膜
ガス	Ar、CH <sub>4</sub>
圧力[Torr]	0.1~1.0
電力[W]	75~300
基板距離[mm]	15~50

### B. 2. 2 試料作製

基板には、SUS316 (株式会社ニラコ製)、NiTi (古河電工株式会社製)、Ti (株式会社ニラコ製) の4種類の基板を使用した。各基板とも、アセトンによる10分間の超音波洗浄を行ったものを用いた。

DLC膜は、内部応力が高く、基板への付着強度が低いという問題がある。そこで、本研究では、DLCコーティング前にプラズマによる前処理を試み、その後にDLCコーティングを行った。膜厚はすべて0.1 $\mu$ mとした。また、プラズマ前処理後、前処理による基板表面の変化を分析するため、XPS分析を行った。測定にはJPS-9000MC (JEOL) を用い、X線源にMgK $\alpha$ 線、電圧:10.0[kV]、電流:10.0[mA]を用いた。

表4 コーティング条件

	改質処理	成膜
ガス	O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
圧力[Torr]	0.1	0.1
電力[W]	250	250
基板距離[mm]	45	45

### B. 2. 3 付着強度測定試験

#### B. 2. 3. 1 テープ試験

DLCコーティングした試料にテープを貼り付け、これを急速に、かつ強く引き剥がすことによってDLC膜と基板との付着強度について観察した。手順を図4-2に示す。今回用いたテープは、共和株式会社製のパイロンセロハン粘着テープである。

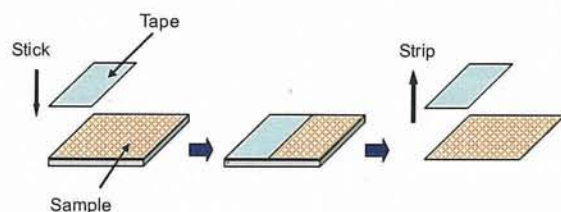


図4 テープ試験手順

#### B. 2. 3. 2 引っ張り試験

引っ張り試験詳細は、B. 1. 3. 1. と同様の方法で行った。ただし、コーティング剥離の有無はラマン分光法を用いた。

#### B. 2. 3. 3 スクラッチ試験

本付着強度測定法は、引っ張り試験と並び付着強度測定法として一般化した方法である。原理は、サンプル表面に圧子を加重を増加させながら移動し、膜が剥離した加重値を付着強度とするものである。測定器には、レスカ社製の超薄膜スクラッチ試験機(CSR-2000型)を用いた。測定条件は表5に示す。

表5 スクラッチ条件

スタイラス[ $\mu$ m] (先端ダイヤモンド形状)	R25
バネ定数[g/mm]	100
スクラッチ速度[ $\mu$ m/s]	10
荷重印加速度[mN/s]	0.83
励振周波数[Hz]	30
励振幅[ $\mu$ m]	100

#### B. 2. 3. 4 Ball-on Disc 試験

耐摩耗性及び膜の付着強度評価のためにBall-on disc試験を行った。図5に本実験で用いた試験機を示す。回転部となる回転ディスク上に試料を固定し、回転ディスク上部のアーム先端に摺動面となるステンレス球(直径:D=3.96mm)をセットする。そして、回転ディスクを一定速度で回転させることにより、試料の摺動性及び密着性を評価することができる。本実験で行った試験条件を表6に示す。また、ステンレス球は測定の度に新しいものと交換した。

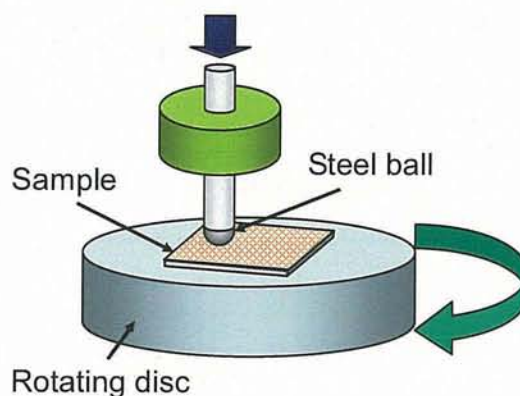


図5 Ball-on Disc 試験機

表6 Ball-on Disc 試験条件

試料ボール	ステンレス球 (SUS440C、D=1mm)
線速度[mm/s]	26.18
初期荷重[mN]	10.00
温度[°C]	21.00

**B. 2. 4 接触角測定試験**

DLC 膜の親・疎水性及び、基板前処理の影響を評価するため、DLC 膜及び基板前処理後の基板表面の接触角を測定した。接触角とは、固体表面に液体を滴下し、液体の曲面に接線を引いたとき、この接線と固体表面のなす角のことである。接触角  $\theta$  は、固体と液体の表面張力および固/液の界面張力の釣り合いによって決まり、次のような Young の式が成り立つ

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$$

ここで、 $\gamma_s$ 、 $\gamma_l$ 、 $\gamma_{sl}$  はおのおの固体、液体の表面張力および固/液の界面張力である。固体の表面張力が大きく、固/液の界面張力が小さいと、液体は  $\gamma_s$  に引張られて平らな形（小さな接触角）になり、よくぬれる。その逆のときは接触角が大きくなり、液体をはじく。

試験は、マイクロピペットを用いて、蒸留水 ( $2\mu\text{l}$ ) を試料に滴下する。水滴の量が  $4[\mu\text{l}]$  以下の場合には、水滴の形状は球の一部とみなせるので、図 2-7 のように、試料と水滴の接地部 A から水滴の頂点 B の線 AB を引き、線 AB と試料表面の角度  $\theta/2$  を読み取り、これを 2 倍することにより接触角  $\theta$  を求めた。図中の  $r$  は、水滴が試料に接している面の半径である。

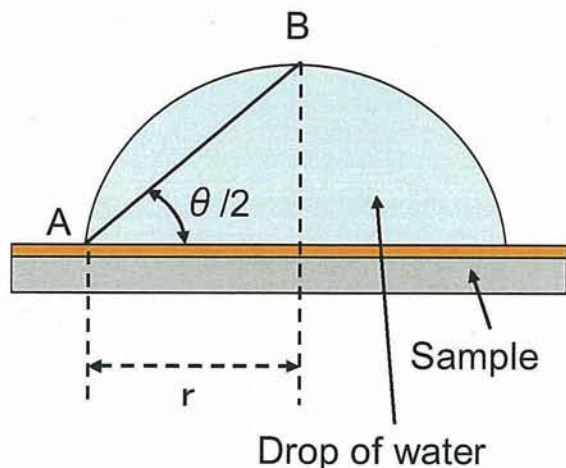


図6 接触角測定

**B. 2. 5 アルブミン吸着試験**

DLC コーティングによる材料表面の有機物質吸着抑制能を評価するため、アルブミン吸着を測定した。試料には、シリコーンゴム（タイガースポリマー株式会社製）と、シリコーンゴムに DLC を両面コーティングしたものを用いた。試料サイズは  $5 \times 40 [\text{mm}]$  とした。アルブミン（和光純薬工業株式会社製）を濃度  $1[\text{mg/ml}]$  とし、 $1[\text{ml}]$  のアルブミン溶液をマイクロチューブに入れ、各試料を図 7 のように試料を浸漬した。常温  $24^\circ\text{C}$  で 12 時間静置後、 $0.5[\text{ml}]$  用いて分光光度計（HITACHI 製 U-3010 分光光度計）で吸光度を測定した。そして、各試料の表面積  $1[\text{mm}^2]$  あたりのアルブミン吸着量を求めた。

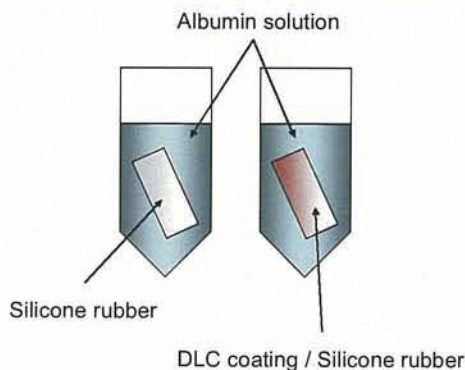


図7 アルブミン吸着試験

**C 実験結果**

**C. 1 ハイドロキシアパタイト**

**C. 1. 1 蒸着速度測定結果**

図 8 は放電電力と蒸着速度の関係を示す。図より、放電電力と蒸着速度の間に比例関係が確認された。電力増加に伴い Ar のイオン化が促進され、Ar イオンが増加しスパッタ率が上昇したと考えられる。

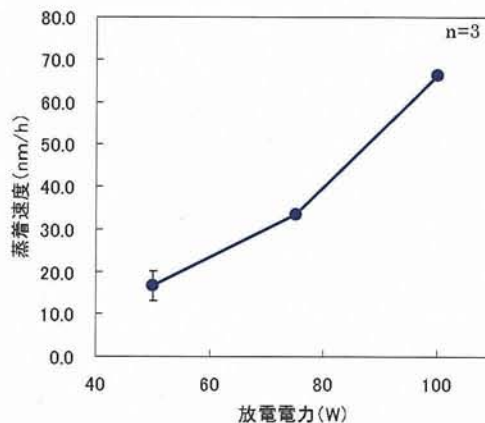


図8 放電電力に対する蒸着速度変化



図 9 に放電圧力と蒸着速度の関係を示す。図より、放電圧力が 0.5 Pa のとき蒸着速度が最大となり、HA の場合、蒸着速度に一定の閾値があることがわかる。一般に、装置の特性、ターゲットの種類、作動ガスにより、蒸着速度と放電圧力の関係は大きく変わる。

以上のことから、本研究の HA コーティングにおいては、100W、0.5 Pa が最適条件であることが明らかとなった。なお、放電電力において、100W 以上では放電の安定が得られなかった。

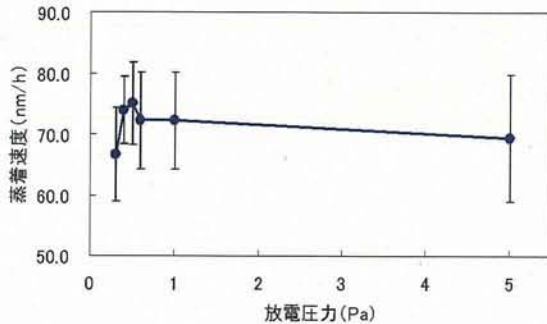


図 9 放電圧力に対する蒸着速度変化

### C. 1. 2 結晶性評価結果

#### (1) 加熱処理による結晶性変化 (チタン基板)

図 10 に HA 薄膜(チタン)、図 11 に HA 薄膜(チタン)を 800°C で 1 時間加熱した後の XRD の結果を示す。図 10 の HA 薄膜の XRD パターンから、基板由来のチタンピーク (35.0°、38.4°、40.1°、53.0°) の他に、32° 付近にブロードピークが確認されるものの、はっきりとした HA のピークは観察されなかった。このことから、非常に結晶性の低い物質が蒸着されていることがわかる。加熱後 (図 11) は、HA のピーク (25.8°、31.7°、32.1°、32.9°、46.7°、49.4°) が確認された。このことから、図 10 に見られたブロードピークは HA であると考えられ、加熱処理により HA の結晶性が上昇したことがわかる。図 11 から、酸化チタンのピークが確認されることから、薄膜と基板界面に酸化膜が生成したと考えられる。

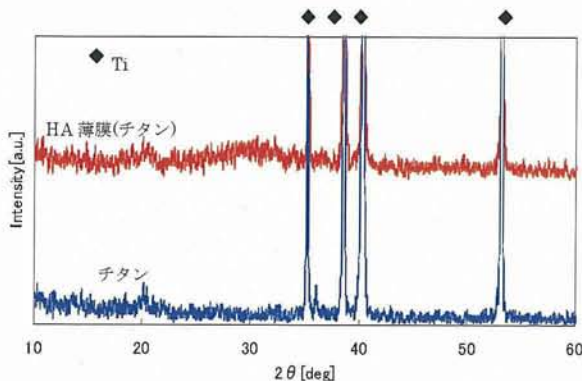


図 10 チタンと HA 薄膜(チタン)の XRD パターン

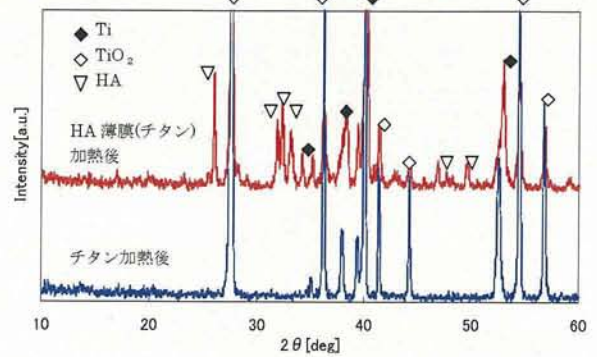


図 10 チタンと HA 薄膜(チタン)の加熱後の XRD パターン

#### (2) 水熱処理による結晶性変化 (チタン基板)

図 11 に HA 薄膜(チタン)の水熱処理前と水熱処理 (12、24 時間後) の XRD 結果を示す。図より、0 時間に見られた 32° 付近に見られる HA のブロードピークが、12、24 時間後に HA のピーク (25.8°、31.7°、32.9°) として確認された。12 時間後と 24 時間後を比べると 24 時間後に HA のピーク (32.1°) が確認されたことから、12 時間後と 24 時間後を比べて HA の結晶性が高くなったと考えられる。また、加熱処理で見られた酸化チタンのピーク (27.4°、36.0°、41.2°、44.0°、54.3°、56.6°) は、水熱処理では確認されなかった。

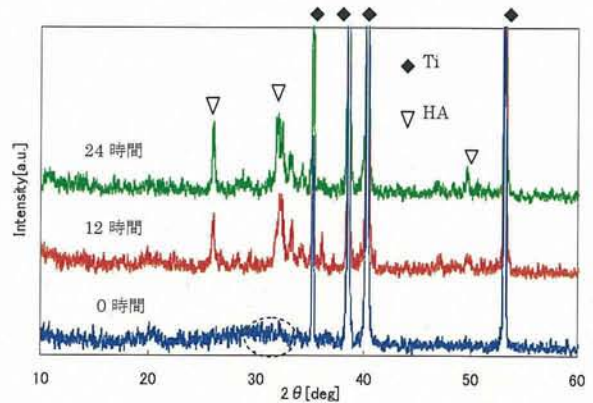


図 11 HA 薄膜(チタン)の水熱処理後の XRD パターン

#### (3) 加熱処理による結晶性変化 (ステンレス基板)

図 12 にステンレスと HA 薄膜(ステンレス)の XRD 結果を示す。図 13 にはステンレスと HA 薄膜(ステンレス)をそれぞれ 800°C で 1 時間加熱後の XRD の結果を示す。図 12 より、ステンレス基板からと考えられる鉄のピーク (44.6°、49.4°) の他、32° 付近にブロードピークが確認された。これは、前述のチタン上の HA 薄膜の XRD パターン結果から、低結晶性の HA 薄膜であると推

察される。図13より、加熱後、HAのピーク(25.8°、31.7°、32.1°、32.9°、34.0°)が確認された。このことから、図12に見られたブロードピークを示したHA薄膜はHAであると考えられ、加熱処理することによりHAの結晶性が上昇したと考えられる。その他には、酸化鉄(30.2°、33.1°、35.6°、40.8°、49.4°、54.0°、57.5°)、酸化クロム(25.9°)のピークが確認されることから、基板と薄膜の界面に酸化膜が生成したと考えられる。

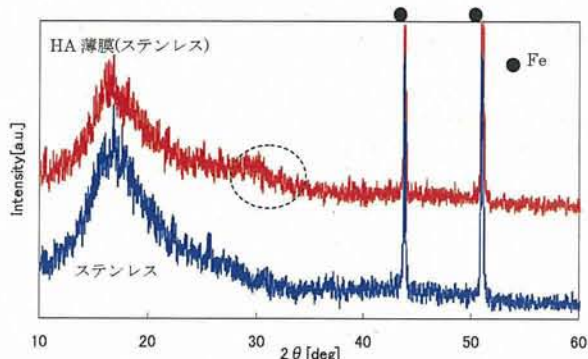


図12 ステンレスとHA薄膜(ステンレス)のXRDパターン

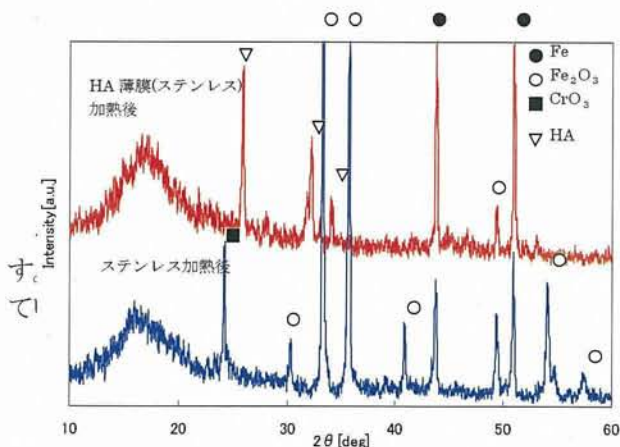


図13 ステンレスとHA薄膜(ステンレス)の加熱後のXRDパターン

#### (4) 水熱処理による結晶性変化(ステンレス基板)

図14にHA薄膜(ステンレス)の水熱処理前と水熱処理(12、24時間後)のXRDの結果を示す。図より、0時間に見られた32°付近に見られるHAのブロードピークは、12、24時間後にHAのピーク(25.8°、31.7°)に成長している。また、HAのピーク(25.8°)において、12時間後に比べ、24時間後のピークが鋭いことから、水熱処理により、HAの結晶性が高くなったと考えられる。

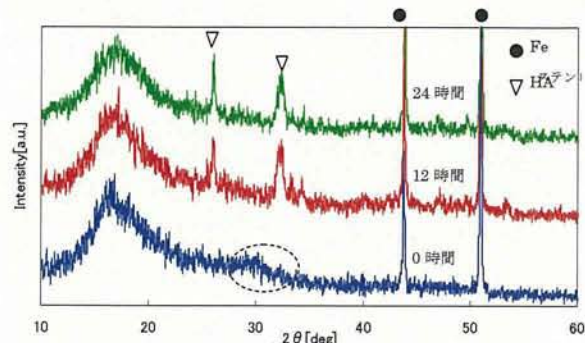


図14 HA薄膜(ステンレス)の水熱処理後のXRDパターン

### C. 1. 3 電子顕微鏡観察結果

図15にHA薄膜(チタン)のSEMの結果、図16にHA薄膜(チタン)の水熱処理後のSEMの結果を示す。図15より、薄膜表面は凹凸がなく平坦であることがわかる。図15(a)、図17(a)、(b)より、HA薄膜(処理前)とHA薄膜(水熱処理後)を比べると、薄膜表面にHA粒子がみられる。これらのことから、水熱処理によりHA結晶が成長したと考えられる。また、水熱12時間後に比べ、24時間後のHA結晶がより成長していることがわかり、これはXRDパターン結果(図11)の傾向と一致する。

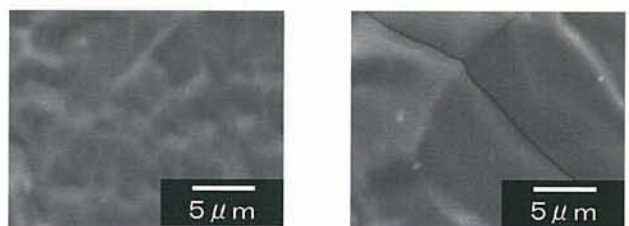


図15 HA薄膜(チタン)加熱処理前後のSEM画像

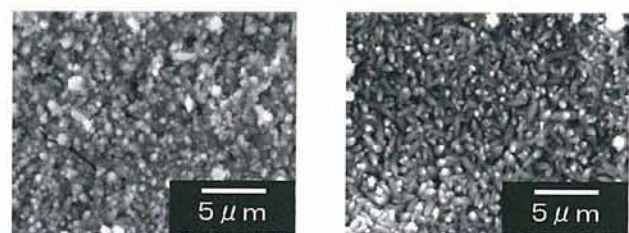


図16 HA薄膜(チタン)の水熱処理後のSEM画像

図17にHA薄膜(ステンレス)のSEMの結果、図18にHA薄膜(ステンレス)の水熱処理後のSEM画像を示す。図18より、薄膜表面は凹凸がなく平坦であることがわかり、加熱による表面形状変化は認められなかった。図17(a)、図18(a)、(b)より、HA薄膜(処理前)とHA薄膜(水熱処理後)を比べると、薄膜表面にHA粒子がみ

られる。これらのことから、チタン基板と同様な結果が得られ、水熱処理により結晶が成長したと考えられる。

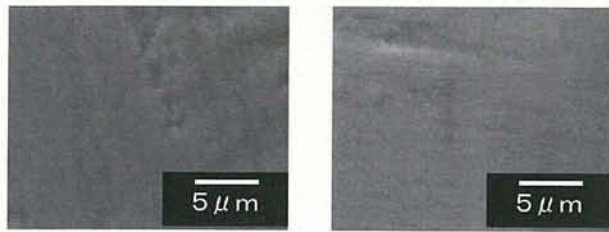


図 17 HA 薄膜(チタン)加熱処理前後の SEM 画像

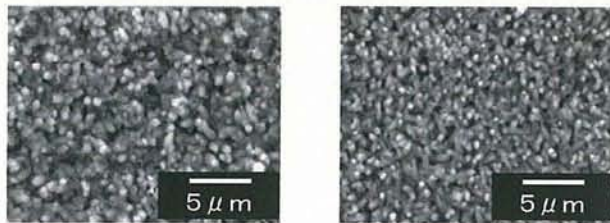


図 18 HA 薄膜(ステンレス)の水熱処理後の SEM 画像

### C. 1. 4 引っ張り試験結果

図 19 に、HA 薄膜(チタン)の引っ張り試験結果を示す。図より、HA 薄膜(チタン)加熱と HA 薄膜(チタン)水熱 24 時間の付着強度は、それぞれ  $1.0 \pm 0.1$  [MPa] と  $2.4 \pm 0.2$  [MPa] になった。また、HA 薄膜(チタン)水熱 24 時間の付着強度が HA 薄膜(チタン)加熱後の付着強度より高く、有意差(\* $p < 0.001$ )が確認された。このことから、加熱処理と水熱処理を比べ、水熱処理の付着強度が高いことがわかる。

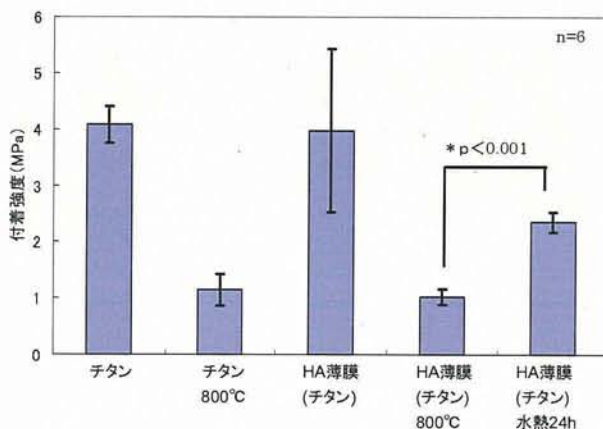


図 19 HA 薄膜(チタン)の付着強度

図 20 に、HA 薄膜(ステンレス)の引っ張り試験結果を示す。HA 薄膜(ステンレス)加熱後と HA 薄膜(ステンレス)水熱 24 時間の付着強度は、それぞれ  $4.1 \pm 2.4$  [MPa]

と  $7.1 \pm 1.8$  [MPa] になった。また、HA 薄膜(ステンレス)水熱 24 時間の付着強度が HA 薄膜(ステンレス)加熱後の付着強度より高く、有意差(\* $p < 0.05$ )が確認された。このことから、加熱処理と水熱処理を比べて、水熱処理の付着強度が高いことが分かる。なお、HA 薄膜(ステンレス)においては、6 回中 1 度のみ、HA 薄膜が剥離するのみに留まった。したがって、本試料については、付着強度は 7.1 MPa 以上であると推察される。

また、図 19 のチタン基板の結果と比べ、HA 薄膜と基板の付着強度は、ステンレス基板の方が 2 倍程度高いことがわかる。

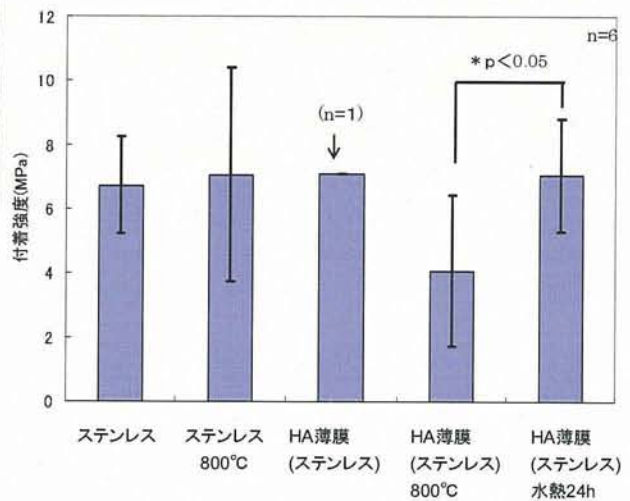


図 20 HA 薄膜(ステンレス)の付着強度

### C. 1. 5 アルブミン吸着試験結果

表 7 に、HA 薄膜(処理前)及び HA 薄膜(水熱処理 24 時間)のアルブミン吸着量を示す。図から HA 薄膜(処理前)、HA 薄膜(水熱処理 24 時間)ともにアルブミンが吸着したことが確認され、水熱処理を行った HA 薄膜の吸着量が約 2.3 倍高いことがわかる。

表 7 37°C のときの HA 薄膜のアルブミン吸着量

HA 薄膜(処理前)	$2.7 \pm 0.6$ [wt%]
HA 薄膜(水熱処理 24 時間)	$6.4 \pm 1.0$ [wt%]

### C. 2 ダイヤモンドライクカーボンのコーティング

#### C. 2. 1 蒸着速度測定結果

基板距離以外のパラメータを一定値にし、基板距離のみ変化させてコーティングしたときの蒸着速度変化を図 21 に示す。結果より、基板距離が広くなると、蒸着速度が遅くなっている。圧力以外のパラメータを一定値にし、圧力のみ変化させてコーティングしたときの蒸着速度変化を図 22 に示す。圧力と蒸着速度は直線

的な比例関係になっているのがわかる。電力以外のパラメータを一定値にし、電力のみ変化させてコーティングしたときの蒸着速度変化を図23に示す。圧力変化同様に、電力と蒸着速度は直線的な比例関係にあることがわかった。

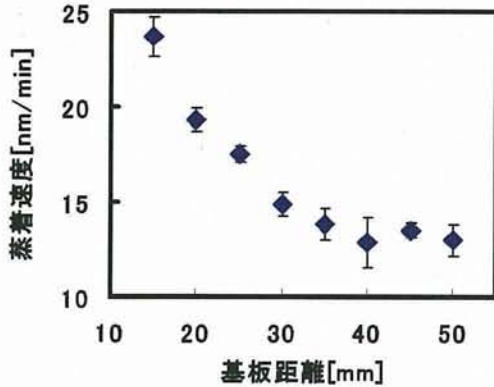


図21 基板距離-蒸着速度線図 (電力 250W、圧力 0.8Torr)

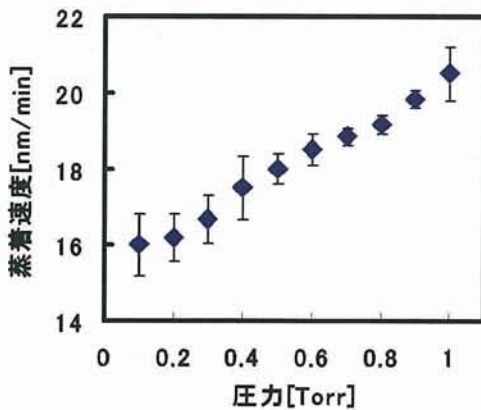


図22 圧力-蒸着速度線図 (電力 250W、基板距離 45mm)

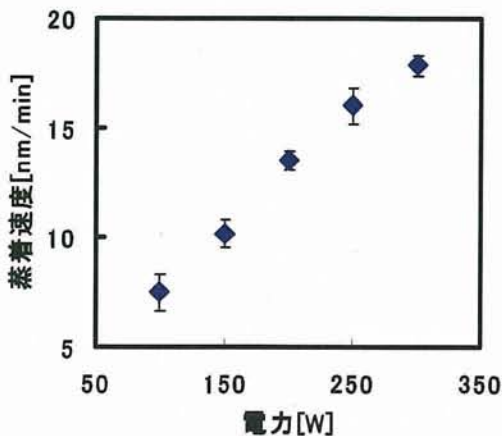


図23 電力-蒸着速度線図 (圧力 0.8Torr、基板距離

45mm)

### C. 2. 2 ラマンスペクトル測定結果

図24に電力250W、圧力0.1Torr、基板距離45mmの条件でコーティングを行った薄膜のラマンスペクトル結果を示す。図のスペクトルから、ダイヤモンド構造を示す1350[cm<sup>-1</sup>]付近のDバンドと、グラファイト構造を示す1550[cm<sup>-1</sup>]付近のGバンドが確認できることから、典型的なDLCが成膜されたと考えられる。

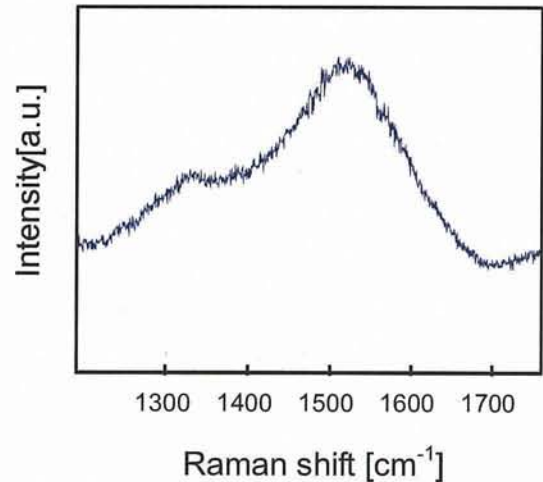


図24 ラマンスペクトル

### C. 2. 3 XPS 測定結果

SUS316、NiTi、Ti基板のプラズマ前処理前後のXPS分析結果を、それぞれ図25、図26、図27に示す。プラズマ改質時間は5分とした。

図25より、O<sub>2</sub>改質後は、Fe-O、Fe-OH、O-OH結合が増加し、O-C結合は消失している。これより、基板表面の酸化膜の生成が推察される。N<sub>2</sub>改質後は、N-Cr、C-N結合の増加が目立つ。これにより、基板表面の窒化物の生成が確認できた。

図26より、O<sub>2</sub>改質後は、Ti-O結合及びNi-O結合が増加している。O-C結合は、ほぼ確認できないほどに減少している。これより、O<sub>2</sub>改質により、基板表面の有機物が除去され、酸化膜の生成とが推察される。N<sub>2</sub>改質後は、Ni-O、N-Ni結合が増加している。

図27より、N<sub>2</sub>改質後は、C-N結合などが増加している。また、O<sub>2</sub>改質では、Tiが減少し、Ti-O結合が増加しており、酸化膜が増大していることがわかる。酸化膜の増大により、親水性も増加していると考えられる。

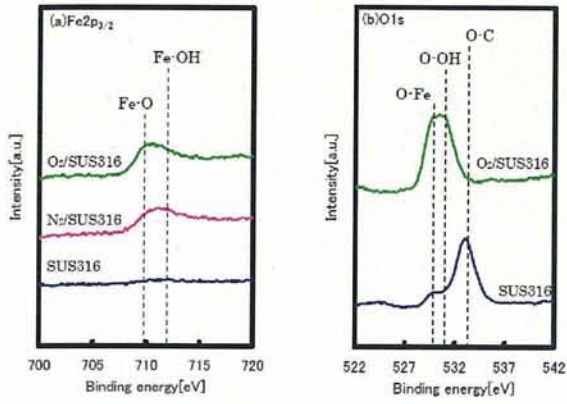


図 25 SUS316 の XPS 結果

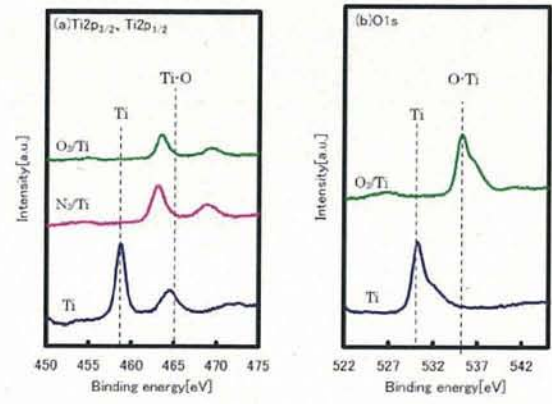


図 27 Ti の XPS 結果

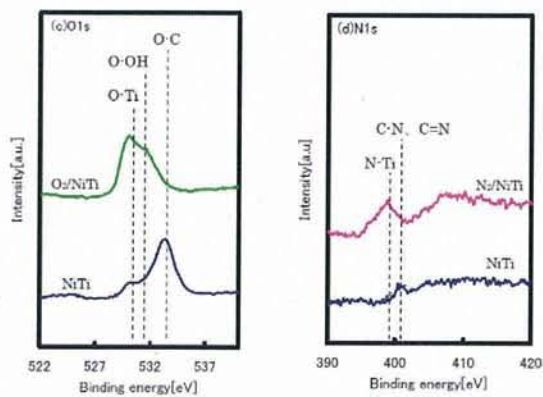
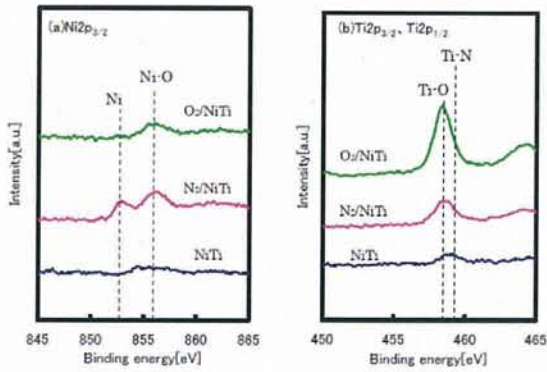
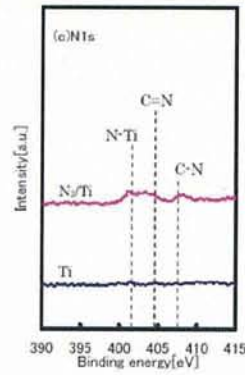
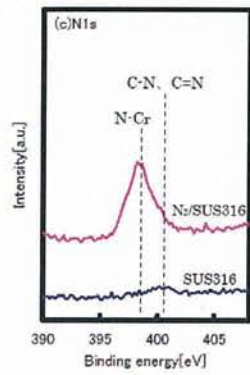


図 26 Ni-Ti の XPS 結果

### C. 2. 4 テープ試験結果

SUS316、NiTi、Ti 上にコーティングされた DLC 薄膜のテープ剥離試験結果を、それぞれ図 28、図 29、図 30 に示す。試験はすべて試料の左半分で行っており、図中の囲まれた部分が剥離部である。SUS316 (図 28) と NiTi (図 29)、Ti (図 30) のいずれも、改質 0 [min] のみ剥離が確認された。金属への O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 改質ともに処理を施すことにより付着強度が向上していることがわかる。

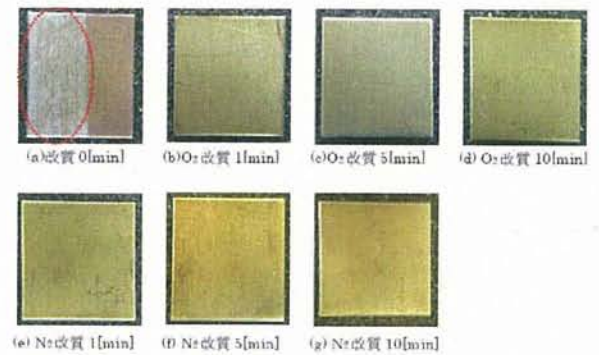


図 28 DLC (SUS316) のテープ試験結果

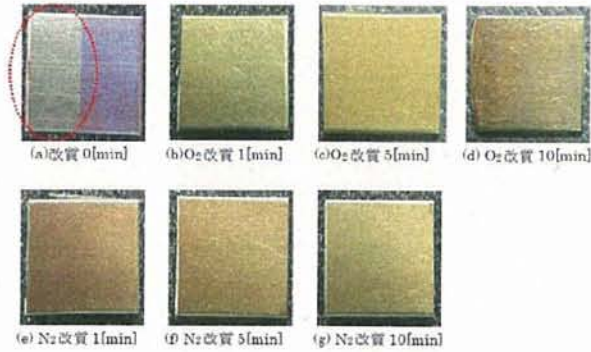


図 29 DLC(NiTi)のテープ試験結果

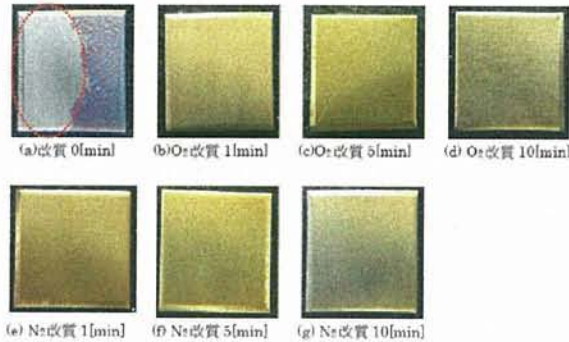


図 30 DLC(Ti)のテープ試験結果

### C. 2. 5 引張り試験結果

SUS316、NiTi、Ti上にコーティングされたDLC膜の引張り試験結果を、それぞれ図31、図32、図33に示す。また、SUS316、Tiの引張痕を図34、図35に示す。NiTiは、N<sub>2</sub>改質時に引張痕が変化し、その様子を図36に示す。

図31のSUS316の結果より、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>改質ともに改質時間増加に伴い、付着強度もほぼ同値で増加しており、図34より、引張痕も確認できる。図32のNiTiの結果より、O<sub>2</sub>改質を用いた場合、改質時間増加とともに若干ながら付着強度も増加している。N<sub>2</sub>改質を用いた場合、改質5[min]で大幅に付着強度が増加した結果になったが、これは、引張痕(図36)を見ると、改質5[min]では、膜が剥がれたのはアルミ円柱の円周のみで、この剥がれた面積で引張り試験測定値を除いたためである。さらに、改質10[min]では、まったく膜の剥離が確認することができなかつたため、付着強度を求めることができなかった。図33のTiの結果より、改質0[min]のデータがないのは、改質処理なしでDLCコーティングしたところ、図37のように剥離が激しく、引張り試験を行うことができなかったためである。また、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>改質ともに改質時間増加に伴い、付着強度も増加しおり、引張痕もはっきり確認できる。

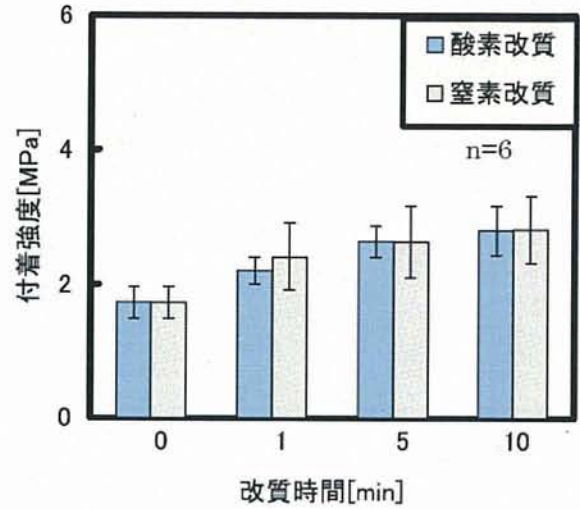


図 31 DLC(SUS316)の引張り試験結果

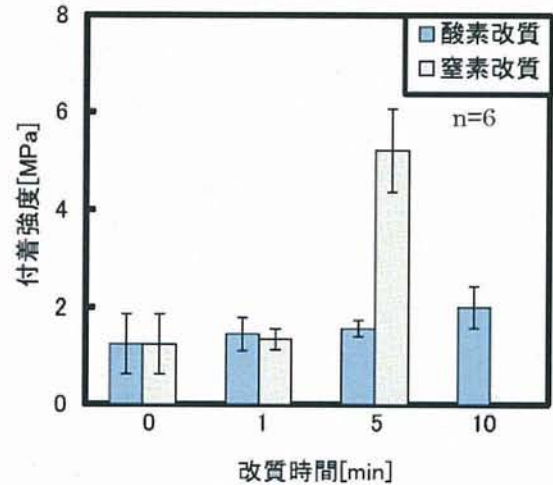


図 32 DLC(Ni-Ti)の引張り試験結果

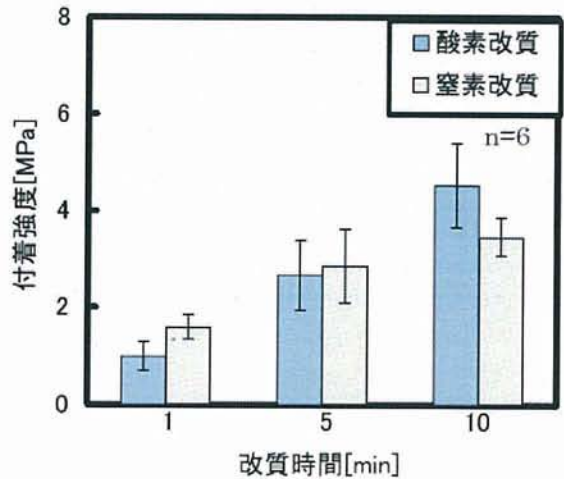


図 33 DLC(Ti)の引張り試験結果

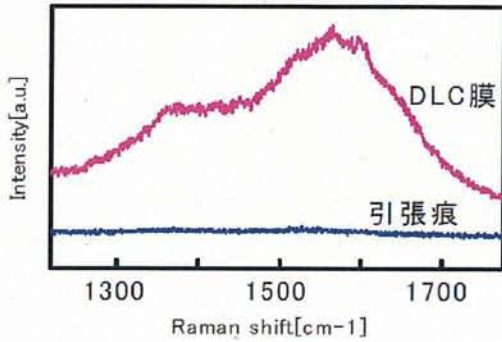
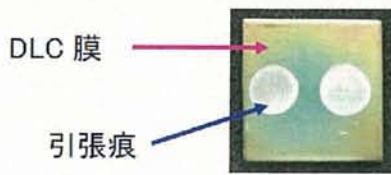


図34 DLC(SUS316)の引張痕とラマン分析

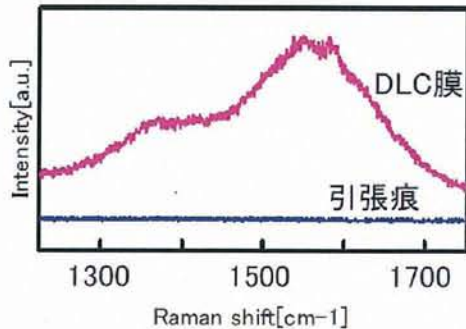
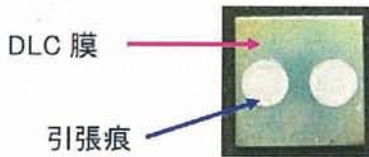


図35 DLC(Ti)の引張痕とラマン分析

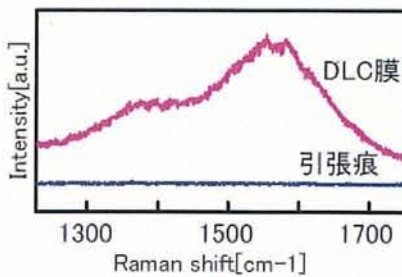


図36 DLC(Ni-Ti)の引張痕とラマン分析

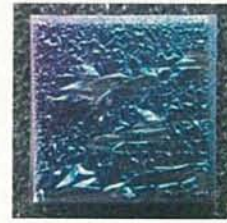


図37 Tiの改質処理なしDLCコーティング

### C. 2.6 スクラッチ試験結果

スクラッチ試験の結果を以下に述べる。DLC(SUS316)改質なし、N<sub>2</sub>改質1[min]、N<sub>2</sub>改質10[min]の結果を、図38、図39、図40に示す。TiのN<sub>2</sub>改質1[min]、N<sub>2</sub>改質10[min]の結果を、図41、図42に示す。図中の赤いグラフは、印加荷重を示し、青色のグラフは、摩擦力相当の出力信号を示している。薄緑色のグラフは、周波数解析後の出力信号を示す。また、それぞれの臨界剥離加重値をまとめたものを表8に示す。図38は、測定開始同時に破壊が起こった。図39は、部分的な破壊が発生しているのがわかるが、図40では、それが減っている。図41、図42は、破壊点を確認でき、改質増加により臨界剥離加重値が減少している。

表8 各試料の臨界剥離荷重値 (単位: mN)

試料	1回	2回	3回	4回	5回	平均値
DLC/SUS316	0.30	0.00	0.00	—	—	0.10
DLC/N <sub>2</sub> -1/SUS316	14.60	4.40	5.40	—	—	7.23
DLC/N <sub>2</sub> -10/SUS316	8.20	2.80	9.00	8.90	—	8.13
DLC/N <sub>2</sub> -1/Ti	13.00	47.30	22.70	6.60	6.50	19.22
DLC/N <sub>2</sub> -10/Ti	33.00	10.70	5.30	7.10	10.60	13.34

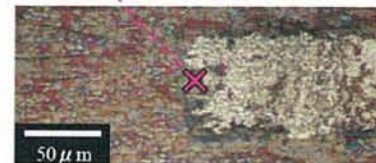
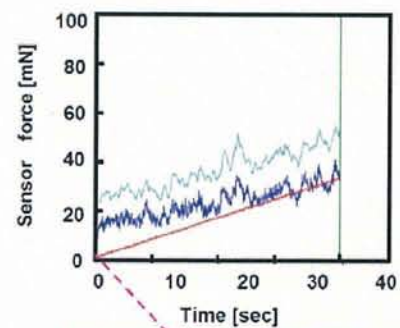


図38 DLC(SUS316改質なし)の評価出力信号とスクラッチ痕

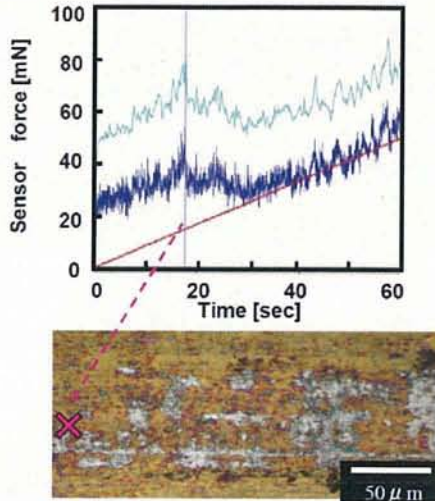


図39 DLC(SUS316 N<sub>2</sub>改質 1min) の評価出力信号とスクラッチ痕

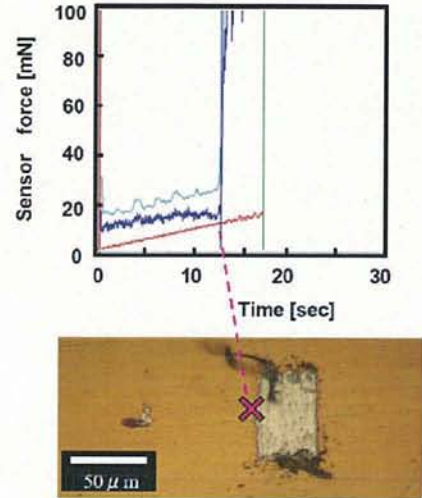


図42 DLC(Ti N<sub>2</sub>改質 10min) の評価出力信号とスクラッチ痕

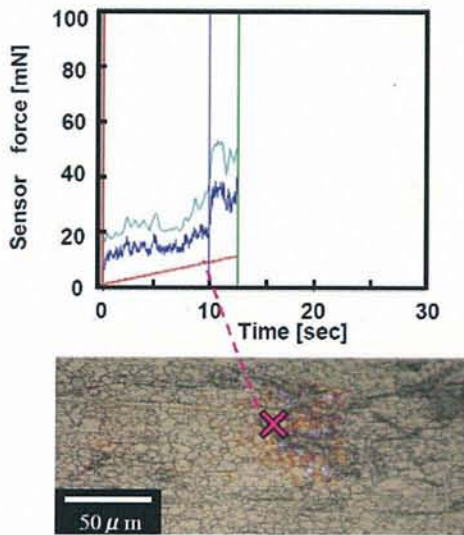


図40 DLC(SUS316 N<sub>2</sub>改質 10min) の評価出力信号とスクラッチ痕

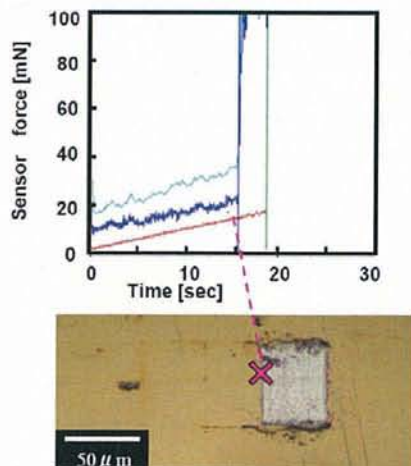


図41 DLC(Ti N<sub>2</sub>改質 1min) の評価出力信号とスクラッチ痕

### C. 2. 6 Ball-on Disc 試験結果

SUS316、NiTi、Ti の引張試験結果を、図43、図44、図45に示す。図中の矢印は、試験時の回転方向を示している。また、図中の囲まれた部分は、剥離部分を示す。

図43のSUS316は、O<sub>2</sub>改質時間増加に伴い、大きな摺動性向上は確認できなかったが、未処理のものに比べると向上している。N<sub>2</sub>改質では、時間とともに向上し、改質10[min]では、ほとんど剥離がない。図44のNiTiは、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>改質ともに改質時間増加に伴い、摺動性も向上しているが、N<sub>2</sub>改質を用いたほうが安定した摺動性を持っていることがわかる。図45のTiは、改質0[min]でDLCコーティングした試料は、剥離が激しかったためBall-on disc試験を行うことができなかった(図45(b))。また、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>改質ともに改質時間増加に伴い、摺動性が向上している。

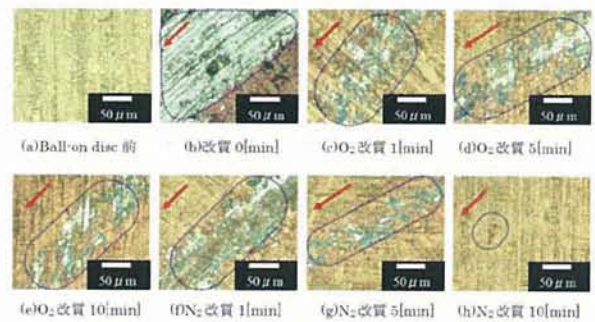


図43 DLC(SUS316)のBall-on disc 試験結果



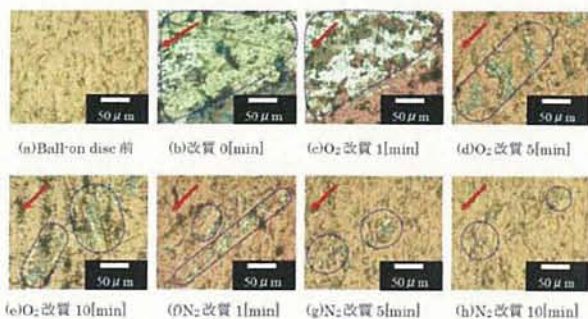


図 44 DLC(NiTi)のBall-on disc 試験結果

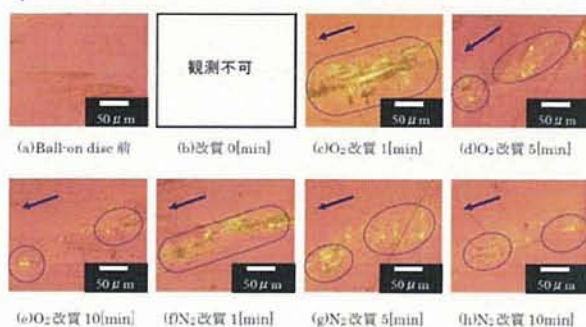


図 45 DLC(Ti)のBall-on disc 試験結果

### C. 2. 7 接触角測定結果

SUS316、NiTi、Ti の DLC 膜上の接触各試験結果を、図 46、図 47、図 48 に示し、改質処理のみの接触角を図 49、図 50、図 51 に示す。

SUS316、NiTi、Ti の結果は、すべてほぼ同一の結果となった。DLC 膜上では、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 改質ともにほぼ一定の接触角をしており (図 46、図 47、図 48)、改質処理のみは、各基板未処理のものより接触角が小さくなっている (図 49、図 50、図 51)。また、Ti の改質処理なしで DLC コーティングした試料は、剥離が激しかったため接触角試験を行うことができなかった。

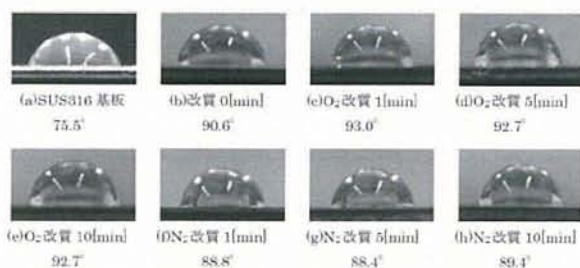


図 46 DLC(SUS316)の接触角測定結果

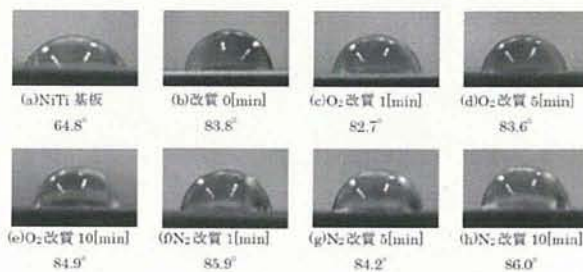


図 47 DLC(NiTi)の接触角測定結果

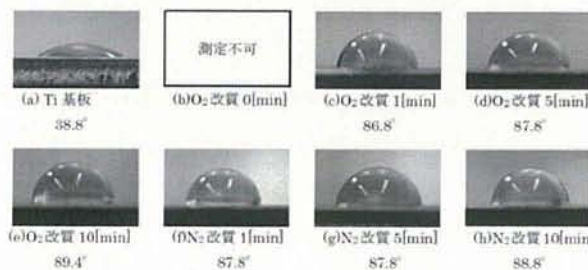


図 48 DLC(Ti)の接触角測定結果

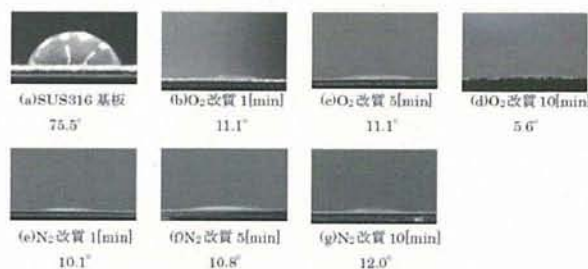


図 49 SUS316(前処理後)の接触角測定結果

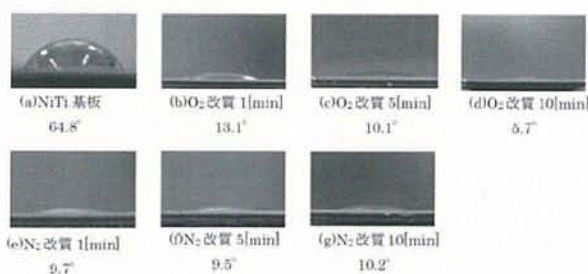


図 50 NiTi(前処理後)の接触角測定結果

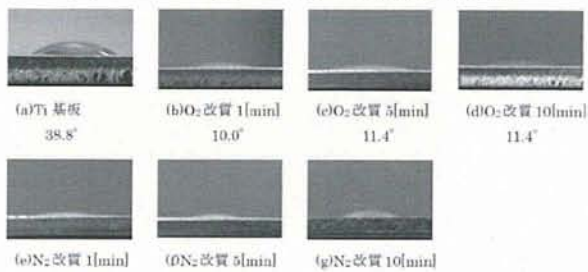


図 51 Ti(前処理後)の接触角測定結果

### C. 2. 8 アルブミン吸着試験結果

シリコーンゴム及び DLC (シリコーンゴム) のアルブミン吸着量を図 52 に示す。図より、DLC 膜をコーティングすることにより、未処理のものに比べて半分以上減少する結果となった。

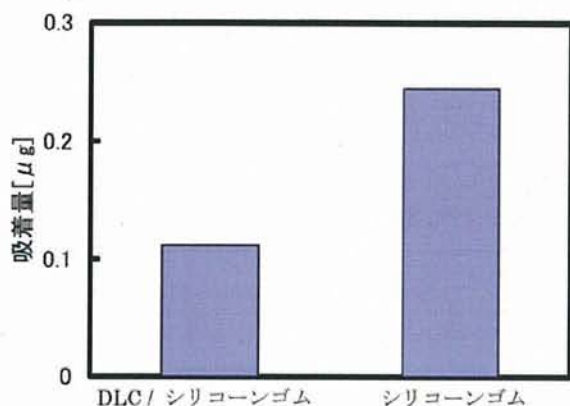


図 52 表面積 1 [mm<sup>2</sup>] あたりのアルブミン吸着量

## D 考察

### D. 1 ハイドロキシアパタイト

#### D. 1. 1 結晶性及び表面性状

XRD 分析より、加熱、水熱処理ともに、HA の結晶性が増加することが明らかとなった。また、チタン及びステンレス基板ともに、加熱した場合、基板からの酸化膜と考えられるピークが認められた。これは、基板が空気中の酸素と反応したためと考えられる。

SEM 観察において、両基板とも加熱では、表面性状に変化は認められなかったものの、水熱処理においては、表面に HA の結晶成長が認められた。これは、溶液中において、HA 表面が溶解と成長を繰り返したためと考えられる。

#### D. 1. 2 付着強度

引張試験結果より、加熱処理後、HA 薄膜と基板との付着強度は著しく低下することが明らかとなった。これは、XRD 分析結果から見られるように、基板と HA 薄膜界面に酸化膜が生成し、この存在により、付着強度が低下すると考えられる。これにより、加熱による結晶化は、付着強度の観点から望ましくないと考えられる。

#### D. 1. 2 アルブミン吸着試験結果

アルブミン吸着試験の結果から、HA 薄膜がアルブミンを吸着することが明らかとなった。また、水熱処理を行うことにより、その吸着量が約 2.3 倍増加した。この理由として、SEM 画像でもわかるように、水熱処

理により薄膜表面に HA 結晶が生成し、膜表面の表面積が増加したことが考えられる。

アルブミンは細胞接着抑制、血小板粘着抑制に優れており、こうした有機物を HA 表面に結合させることで、より抗血栓性に優れた HA 薄膜の作製が可能性であることが示唆された。

## D. 2 ダイヤモンドライクカーボン

### D. 2. 1 付着強度

テープ試験、引張試験、スクラッチ試験による複数試験法により、付着強度測定を行った。

SUS316 は、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 改質後、付着強度増加は増加した。これは、XPS 結果の結果より、O<sub>2</sub> 改質による Fe-OH 結合の増加、N<sub>2</sub> 改質による N-Cr 結合の増加により、基板表面の表面エネルギーが増加したことが考えられる。これは、接触角が改質により減少し、親水性が増加したことと一致する。

NiTi も SUS316 同様、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 改質後、付着強度は増加するが、N<sub>2</sub> 改質においては、大幅に付着強度が増加した。XPS 結果より、O<sub>2</sub> 改質後は、Ni-O、Ti-O、O-OH 結合の増加、N<sub>2</sub> 改質後は、N-Ti 結合の増加が認められるものの、O<sub>2</sub> 改質と N<sub>2</sub> 改質の付着強度の違いを説明することは困難である。

Ti においても、SUS 及び NiTi と同様に、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 改質後、付着強度増加は増加した。また、Ti の場合、基板改質処理を行わなければ、DLC が基板にコーティングできないということが明らかとなった。XPS 結果より、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 改質後では、ピークが高結合側にシフトしていることがわかり、結合がより強力なものになっていることが考えられる。さらに、O<sub>2</sub> 改質後は、O-OH 結合、N<sub>2</sub> 改質後は、N-Ti 結合などが増加しており、これらの官能基によって、付着強度が大きくなったと考えられる。

### D. 2. 2 耐摩耗性評価

Ball-on Disc 試験により、DLC コーティング基板の耐摩耗性を評価した。

DLC (SUS) では、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 改質間で摩耗に差が認められた。O<sub>2</sub> 改質では、未処理時に比べ耐摩耗性が向上しているが、改質時間増加に伴う耐摩耗性向上は明確に確認できない。N<sub>2</sub> 改質では、改質時間増加に伴い、剥離部が減少しており、改質 10 [min] の時には、ほぼ剥離がない状態となり、N<sub>2</sub> 改質が効果的であることが明らかとなった。

DLC (NiTi) 及び DLC (Ti) においても、DLC (SUS) と同様の傾向を示し、N<sub>2</sub> 改質の方が膜の剥離も少なく効果的であった。

### D. 2. 3 DLCのアルブミン吸着

DLCの抗血栓性を間接的に評価する指標として、シリコーンゴムにDLCを蒸着し、血漿成分の一つであるアルブミンに対する吸着性を評価した。その結果、医用材料として使用されるシリコーンゴムは、DLCコーティングによりアルブミンの吸着量を1/2に低減されることが明らかとなった。これは、DLCの持つ化学安定性及び疎水性に起因するものと推察される。

### E まとめ

本研究では、ステントの更なる高機能化を目指し、ステント表面に生体適合性及び抗血栓性に優れたHA及びDLCをコーティングすることを目的として、各薄膜のコーティング条件の最適化及びその付着強度について測定、検討を行い、以下のことが明らかとなった。

#### (1)HAコーティングについて

- チタン・ステンレス基板上にコーティングされたHA薄膜は、熱処理(加熱、水熱)を行うことで薄膜のHA結晶性が上昇した。HA薄膜の付着強度は、加熱処理では低下するものの、水熱処理では、その付着強度は維持された。
- アルブミン吸着量測定試験の結果、HA薄膜はアルブミンを吸着することが明らかとなり、また、水熱処理を行うことで、吸着量は2.3倍上昇することが明らかとなった。

#### (2)DLCコーティングについて

- SUS, NiTi, Ti上へのDLCコーティングが可能であった。また、基板との付着強度は、酸素及び窒素プラズマ改質を基板に施すことで、飛躍的に上昇した。
- Ball-on-disc試験の結果、プラズマ改質処理を行うことで、DLC薄膜の剥離を低減できることが明らかとなり、その効果は窒素改質の方が酸素改質よりも高いことが示唆された。
- アルブミン吸着試験結果より、シリコーンゴムへDLCを成膜することで、アルブミン吸着量が低減できることが明らかとなった。

本研究結果より、ステント表面へのHA及びDLCのコーティングは可能であり、本技術によりステント表面の更なる生体親和性、抗血栓性の付与が期待できるものと考えられる。

### G. 研究発表

#### 2. 学会発表

- (1) 松本良平、尾関和秀、平栗健二、福井康裕、高分子材料へのDLC膜形成とトライボロジー評価、第3回生活支援工学系学会連合大会講演予稿集、IP1-31, P42 (2006.9.12~14)

- (2) Ryohei Matsumoto, Kazuhide Ozeki, Kenji K Hirakuri, Yasuhiro Fukui, Tribological properties of DLC films deposited on dental and biomedical polymers, The 3rd Asia International Conference on Tribology, P453-454 (2006.10.16-19)

## 集積化磁気センサによるナノ振動子の3次元位置計測に関する研究

分担研究者 木村 孝之 茨城大学工学部システム工学科助教授

## 研究要旨

現在、磁気センサは磁石を用いた位置検出や回転検出といったモーターの制御に広く使われている。一般的に使われている磁気センサは InSb、GaAs などのバルク材料を使用したホール素子である。これらのセンサを数千という単位で使用して正確な物体の位置計測を行う研究はほとんど行われていない。そこで MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) の反転層を利用した磁気センサを Si 上に二次元に集積化し、ひとつのチップでステント先端に取り付けた磁石の位置や回転を検出することにより、ステント自身の位置を検出する方法が考えられている。この方法はコスト、設置スペースの問題を解決しつつ、感度が低いという Si の特性を補うことができる。本研究では Si ウエハ上に集積化した2次元磁気センサにより、3次元位置計測を実現するための研究を行った。使用した磁気センサは1個あたりの大きさが  $50\mu\text{m}$  角であり、それらが  $64 \times 64$  のアレイ状に配置された。試作は  $0.35\mu\text{m}$  の CMOS 標準プロセスにより行われた。この磁気センサにより、磁石からの磁束分布を測定した。さらに磁石を傾斜した際の磁束分布を測定した。これらの磁束分布から、特徴抽出を行うために閾値を変化させながら2値化の操作を行った。さらにパターンマッチングにより楕円と2値化した画像の相関をとり、その楕円から磁束分布のひずみ具合を測定した。その結果、傾斜角度  $15^\circ \sim 60^\circ$  の範囲で  $6^\circ$  の分解能を得ることができた。これらの値は磁気センサの画素数からくる制約のもとで理論的な分解能である。よって、これ以上の分解能で磁石の傾斜を求めるためには、磁気センサを小さくし、多画素化を実現する必要がある。

## A. 研究目的

本研究ではナノ振動子を取り付けられたステントが正しく患部に位置しているかを計測するための位置計測システムの構築を目的とする。現在ではX線などにより確認が行われているが、患者への負担や装置規模の点で問題となる。そのため、ステントの位置や向きを磁気センサにより簡便に知ることが出来れば様々な問題の多くを解決できると考えられる。

## B. 研究方法

本研究では、ステントの位置や傾きを計測するための信号処理方法の確立を行う。信号処理はパーソナルコンピュータで行い、信号処理プログラムの開発はC言語で行う。磁石を傾斜させた際の磁束分布を測定するため、角度精度  $1^\circ$ 、位置精度  $10\mu\text{m}$  で調整可能なジグを開発した。測定に用いる磁気センサはこれまでの研究で開発したものである。

## C. 研究結果

## C. 1 磁気センサの概要

## C. 1. 1 ホール素子の構造

図1、図2にホール素子の構造を示す。図1に示すような直方体のN型半導体のX軸方向に電流Iを流す。ここで図2のようにZ軸負方向に磁束Bを印加するとY軸正方向にローレンツ力Fが発生する。半導体中をX軸方向に進んでいた電子は、このローレンツ力Fによって進行方向に対して右向きの力を受け、次第に出力端子R側に集まる。すると端子R側と端子S側において、キャリア濃度が非平衡の状態となり電界が生じる。この電界が電子に作用する力はちょうどローレンツ力を打ち消す方向(Y軸負方向)に働くため定常状態となり、電流はX軸方向のみに流れるようになる。この現象をホール効果と呼び、このとき端子R、S間に生じた電位差がホール電圧  $V_H$  である。このホール電圧  $V_H$  を測定することによって磁束Bを電圧に変換して出力することができる。